

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 154 201
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85101402.7

(51) Int. Cl.⁴: C 25 D 11/24
C 25 D 11/08, C 25 F 3/04
B 41 N 1/08, B 41 N 3/00

(22) Anmeldetag: 09.02.85

(30) Priorität: 21.02.84 DE 3406102

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.09.85 Patentblatt 85/37

(72) Erfinder: Simon, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.
Fontanestrasse 41
D-6500 Mainz 31(DE)

(64) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: Beutel, Reiner
Wiesenhain 8
D-6200 Wiesbaden(DE)

(72) Erfinder: Sprintschnik, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.
Rossbachhöhe 30
D-6204 Taunusstein 4(DE)

(54) Verfahren zur Nachbehandlung von Aluminiumoxidschichten mit Alkalimetallsilikat enthaltenden wässrigen Lösungen und deren Verwendung bei der Herstellung von Offsetdruckplattenträgern.

(55) Das Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigen Materialien auf der Basis von mechanisch oder mechanisch und elektrochemisch aufgerauhitem und anodisch oxidiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen wird mit einer hydrophilisierender Nachbehandlungsstufe durchgeführt. Dabei wird eine wässrige Alkalimetallsilikatlösung, die auch Erdalkalimetallionen enthält, durch eine Tauchbehandlung oder eine elektrochemische Behandlung mit dem Aluminiumoxid in Wechselwirkung gebracht. Das elektrochemische Aufrauhen wird in einer wässrigen, Salpetersäure enthaltenden Lösung vorgenommen.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Materialien finden insbesondere Verwendung als Träger für Offsetdruckplatten und weisen eine verbesserte Alkaliresistenz und eine verringerte Neigung zur Farbstoffadsorption auf.

EP 0 154 201 A1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K 013

- 1 -

Februar 1985
WLK-Dr.I.-ch

Verfahren zur Nachbehandlung von Aluminiumoxidschichten mit Alkalimetallsilikat enthaltenden wässrigen Lösungen und deren Verwendung bei der Herstellung von Offsetdruckplattenträgern

5

Die Erfindung betrifft ein Nachbehandlungsverfahren für aufgerauhtes und anodisch oxidiertes Aluminium, insbesondere von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten mit Alkalimetallsilikat enthaltenden wässrigen Lösungen:

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichteter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer strahlungs(licht)empfindlichen Schicht (Reproduktionsschicht) versehen, mit deren Hilfe ein druckendes Bild einer Vorlage auf photomechanischem Wege erzeugt wird. Nach Herstellung dieser Druckform aus der Druckplatte trägt der Schichtträger die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und bildet zugleich an den beim späteren Drucken bildfreien Stellen (Nichtbildstellen) den hydrophilen Bilduntergrund für den lithographischen Druckvorgang.

An einen Schichtträger für Reproduktionsschichten zum Herstellen von Offsetdruckplatten sind deshalb folgende Anforderungen zu stellen:

- Die nach der Bestrahlung (Belichtung) relativ löslicher gewordenen Teile der strahlungsempfindlichen Schicht



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0154201

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85101402.7
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	<p><u>EP - A2 - 0 095 581 (HOECHST AKTIEN GESELLSCHAFT)</u></p> <p>* Ansprüche *</p> <p>---</p>	1-11	<p>C 25 D 11/24</p> <p>C 25 D 11/08</p> <p>C 25 F 3/00</p>
D,P, Y	<p><u>DE - A1 - 3 232 485 (HOECHST AKTIEN GESELLSCHAFT)</u></p> <p>* Ansprüche *</p> <p>---</p>	1-11	<p>B 41 N 1/08</p> <p>B 41 N 3/00</p>
A	<p><u>GB - A - 764 442 (POLYCHROME CORPORATION)</u></p> <p>* Ansprüche 1,2,6 *</p> <p>-----</p>	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)
			<p>C 25 D</p> <p>C 25 F</p> <p>B 41 N</p>
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	21-05-1985	SLAMA	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O nichtschriftliche Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	B : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

10 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien in wäßrigen, H_2SO_4 und/oder H_3PO_4 enthaltenden Lösungen ein- oder zweistufig anodisch oxidiert werden.

5

11 Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten Materialien als Träger für Offsetdruckplatten.

-.-.-.-.

10

15

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 21 -

und 0,001 bis 0,5 Gew.-% an Erdalkalimetallionen enthält.

- 5 5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung bei der Nachbehandlung 1 bis 15 Gew.-% an Alkalimetallsilikat und 0,005 bis 0,3 Gew.-% an Erdalkalimetallionen enthält.
- 10 6 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung bei der Nachbehandlung zusätzlich noch mindestens einen Komplexbildner für Erdalkalimetallionen enthält.
- 15 7 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung elektrochemisch oder durch eine Tauchbehandlung während eines Zeitraums von 0,5 bis 120 sec und bei einer Temperatur von 15 bis 80 °C durchgeführt wird.
- 20 8 Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung elektrochemisch bei einer Stromdichte von 0,1 bis 10 A/dm² und/oder einer Spannung von 1 bis 100 V durchgeführt wird.
- 25 9 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien elektrochemisch in einer 0,3 bis 3,0 Gew.-% an Salpetersäure enthaltenden wäßrigen Lösung aufgerauht werden.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K 013

- 20 -

Februar 1985
WLK-Dr. I.-chPatentansprüche

- 1 Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigen Materialien auf der Basis von elektrochemisch oder mechanisch und elektrochemisch aufgerauhtem und anodisch oxidiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen, deren Aluminiumoxidschichten mit einer wäßrigen Alkalimetallsilikat enthaltenden Lösung nachbehandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Aufrauhung in einer wäßrigen, Salpetersäure enthaltenden Lösung und die Nachbehandlung in einer wäßrigen, Alkalimetallsilikat und Erdalkalimetallionen enthaltenden Lösung durchgeführt werden.
- 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Erdalkalimetallionen liefernde Verbindungen wasserlösliche Erdalkalimetallsalze eingesetzt werden.
- 3 Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Erdalkalimetallsalze Calcium- oder Strontiumsalze, insbesondere Nitrate oder Hydroxide eingesetzt werden.
- 4 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung bei der Nachbehandlung 0,5 bis 30 Gew.-% an Alkalimetallsilikat

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

[in Form von $\text{Sr}(\text{OH})_2$] und zusätzlich 0,1 % an Lävulin-säure enthaltenden Lösung während 30 sec bei 40 °C durch Tauchen nachbehandelt; die erfindungsgemäß nachbehandelte Oxidschicht wird in der Farbstoffadsorption mit 1 und in der Alkaliresistenz mit a bewertet.

5

Beispiel 3

Es wird nach Beispiel 1 verfahren, aber während 30 sec bei 25 °C elektrochemisch (40 V Gleichspannung) nachbehandelt; die erfindungsgemäß nachbehandelte Oxidschicht wird in der Farbstoffadsorption mit 0,5 und in der Alkaliresistenz mit a bewertet.

10

Vergleichsbeispiel V 8

Es wird nach Beispiel 1 verfahren, aber in der elektro-chemischen Aufrauhstufe in wässriger HCl-Lösung gearbei-tet; die nachbehandelte Oxidschicht wird in der Farbstoffadsorption mit 4 und in der Alkaliresistenz mit a bewertet.

15

.....

Cf

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

liiresistenz mit a bewertet.

Vergleichsbeispiel V 6

Es wird nach V 2 verfahren, Probestücke des Bandes aber
5 in einer wäßrigen, 4 % an Na_2SiO_3 enthaltenden Lösung
während 30 sec bei 25 °C elektrochemisch (40 V Gleich-
spannung) nachbehandelt; die nachbehandelte Oxidschicht
wird in der Farbstoffadsorption mit 1,5 und in der Alka-
liiresistenz mit a bewertet.

10

Vergleichsbeispiel V 7

Es wird nach V 1 verfahren, Probestücke des Bandes aber
in einer wäßrigen, 4 % an Na_2SiO_3 enthaltenden Lösung
während 30 sec bei 40 °C in der ersten Stufe und in
15 einer 0,1 % Sr^{2+} -Ionen [in Form von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$] in wäßri-
ger Lösung in der zweiten Stufe während 10 sec bei 25 °C
durch Tauchen nachbehandelt; die zweistufig nachbehan-
delte Oxidschicht wird in der Farbstoffadsorption mit
2,5 und in der Alkaliresistenz mit a bewertet.

20

Beispiel 1

Es wird nach V 7 verfahren, aber einstufig in einer
wäßrigen, 4 % an Na_2SiO_3 und 0,1 % an Sr^{2+} -Ionen [in Form
von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$] enthaltenden Lösung während 30 sec bei
25 40 °C durch Tauchen nachbehandelt; die erfindungsgemäß
nachbehandelte Oxidschicht wird in der Farbstoffadsorp-
tion mit 1 und in der Alkaliresistenz mit a bewertet.

Beispiel 2

30 Es wird nach V 7 verfahren, aber einstufig in einer
wäßrigen, 4 % an Na_2SiO_3 , 0,1 % an Sr^{2+} -Ionen

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Lösung mit Gleichstrom anodisch oxidiert. Die nicht nachbehandelte Oxidschicht wird in der Farbstoffadsorption mit 3 und in der Alkaliresistenz mit a bewertet.

5 Vergleichsbeispiel V 2

Es wird nach V 1 verfahren, aber in einer wäßrigen, 0,9 % an HCl enthaltenden Lösung aufgerauht; die Farbstoffadsorption wird mit 5 und die Alkaliresistenz mit a bewertet.

10

Vergleichsbeispiel V 3

Es wird nach V 1 verfahren, Probestücke des Bandes aber in einer wäßrigen, 4 % an Na₂SiO₃ enthaltenden Lösung während 30 sec bei 40 °C durch Tauchen nachbehandelt;

15

die nachbehandelte Oxidschicht wird in der Farbstoffadsorption mit 3,5 und in der Alkaliresistenz mit a bewertet.

Vergleichsbeispiel V4

20

Es wird nach V 2 verfahren, Probestücke des Bandes aber in einer wäßrigen, 4 % an Na₂SiO₃ enthaltenden Lösung während 30 sec bei 40 °C durch Tauchen nachbehandelt; die nachbehandelte Oxidschicht wird in der Farbstoffadsorption mit 3 und der Alkaliresistenz mit a bewertet.

25

Vergleichsbeispiel V5

Es wird nach V 1 verfahren, Probestücke des Bandes aber in einer wäßrigen, 4 % an Na₂SiO₃ enthaltenden Lösung während 30 sec bei 25 °C elektrochemisch (40 V Gleichspannung) nachbehandelt; die nachbehandelte Oxidschicht wird in der Farbstoffadsorption mit 1 und in der Alka-

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

Die Alkaliresistenz der Oberfläche wird durch Eintauchen eines nicht mit einer strahlungsempfindlichen Schicht versehenen Plattenstücks in eine wäßrige verdünnte NaOH-Lösung während eines bestimmten Zeitraums (z. B. 30 min) und eine sich anschließende visuelle Beurteilung der Oxidschicht ermittelt. Die Werte a bis e bedeuten keinen (a) bis starken (e) Oxidschichtangriff, es werden nur ganze Stufen angegeben.

10 Als strahlungsempfindliche Schicht wird entweder eine negativ-arbeitende mit einem Gehalt an einem Umsetzungsprodukt von Polyvinylbutyral mit Propenylsulfonylisocyanat, einem Polykondensationsprodukt aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bismethoxymethyl-diphenylether ausgefällt als Mesisylensulfonat, H_3PO_4 , Viktoriareinblau FGA und Phenylazodiphenylamin oder eine positiv-arbeitende mit einem Gehalt an einem Kresol-Formaldehyd-Novolak, 4-(2-Phenylprop-2-yl)-phenylester der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4), Polyvinylbutyral, Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäurechlorid-(4) und Kristallviolett auf das Trägermaterial aufgebracht. Es lassen sich so praxisgerechte Druckplatten und Druckformen daraus erstellen.

25 Vergleichsbeispiel V 1
Ein Aluminiumband wird in einer wäßrigen, 1,4 % an HN_3O_3 und 6 % an $Al(NO_3)_3$ enthaltenden Lösung mit Wechselstrom (115 A/dm^2 bei 35°C) elektrochemisch aufgerauht und in einer wäßrigen H_2SO_4 und Al^{3+} -Ionen enthaltenden

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Ho chst AG

- 15 -

Überraschenderweise zeichnen sich Offsetdruckplatten, deren Basisträgermaterialien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nachbehandelt wurden, gegenüber solchen Platten, bei denen das gleiche Basismaterial mit lediglich

5 Alkalimetallsilikate enthaltenden wäßrigen Lösungen nachbehandelt wurden, durch eine verbesserte Hydrophilie der Nichtbildbereiche, eine geringere Neigung zur Farbschleierbildung und eine verbesserte Alkaliresistenz aus. Diese Beobachtungen gelten auch gegenüber einer 10 zweistufigen Nachbehandlung mit Erdalkalimetallionen in der zweiten Stufe.

In der vorstehenden Beschreibung und den nachfolgenden Beispielen bedeuten %-Angaben, wenn nichts anderes bemerkt wird, immer Gew.-%. Gew.-Teile stehen zu Vol.-Teilen im Verhältnis von g zu cm³. Im übrigen wurden folgende Methoden zur Parameterbestimmung in den Beispielen angewandt:

15 20 Bei der Untersuchung, ob die Oberfläche eine Farbstoffadsorption zeigt, wird ein mit der strahlungsempfindlichen Schicht versehenes Plattenstück belichtet, entwickelt und dann eine Hälfte mit einem Korrekturmittel behandelt. Je größer die Differenz in beispielsweise den Farbwerten zwischen der unkorrigierten und der korrigierten Hälfte ist, desto mehr Farbe ist an der unkorrigierten Trägermaterialoberfläche adsorbiert. Die Werte 0 bis 5 bedeuten keine (0), eine sehr schwache (1) bis starke (5) Farbstoffadsorption, es werden nur halbe Stufen angegeben.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

negativ-arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen; als Monomere werden dabei beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in den US-A 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-A 20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird;

10 negativ-arbeitende Schichten gemäß der DE-A 30 36 077, die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidoverbindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Polymeres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cyclo-

15 alkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.

Es können auch photohalbleitende Schichten, wie sie z.B. in den DE-C 11 17 391, 15 22 497, 15 72 312, 23 22 046 und 23 22 047 beschrieben werden, auf die erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien aufgebracht werden, wo- durch hoch-lichtempfindliche, elektrophotographisch-arbeitende Druckplatten entstehen.

Die aus den erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien erhaltenen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, vorzugsweise einer wäßrigen Entwickler-lösung, in die gewünschte Druckform überführt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

negativ-arbeitende Reproduktionsschichten mit Kondensationsprodukten aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenylamindiazoniumsalzen und Form-

5 aldehyd, die beispielsweise in den DE-C 596 731, 1 138 399, 1 138 400, 1 138 401, 1 142 871, 1 154 123, den US-A 2 679 498 und 3 050 502 und der GB-A 712 606 beschrieben werden;

10 negativ-arbeitende, Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen enthaltende Reproduktions- schichten, beispielsweise nach der DE-C 20 65 732, die Produkte mit mindestens je einer Einheit aus a) einer kondensationsfähigen aromatischen Diazoniumsalzverbin- dung und b) einer kondensationsfähigen Verbindung wie einem Phenolether oder einem aromatischen Thioether, ver- bunden durch ein zweibindiges, von einer kondensations- fähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied wie einer Methylengruppe aufweisen;

15

20 positiv-arbeitende Schichten nach der DE-A 26 10 842, der DE-C 27 18 254 oder der DE-A 29 28 636, die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine mo- nomere oder polymere Verbindung, die mindestens eine

25 durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäure- amidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten;

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 -

beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthaltenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, 5 cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsge- 10 mäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien einge-setzt werden:

15

positiv-arbeitende, o-Chinondiazide, insbesondere o-Naphthochinondiazide wie Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäureester oder -amide, die nieder- oder höhermolekular sein können, als lichtempfindliche Verbindung enthaltende Reproduktionsschichten, die beispielsweise in den DE-C 854 890, 865 109, 879 203, 894 959, 938 233, 25 1 109 521, 1 144 705, 1 118 606, 1 120 273, 1 124 817 30 und 2 331 377 und den EP-A 0 021 428 und 0 055 814 beschrieben werden;

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

Nach dem elektrochemischen Aufrauhverfahren schließt sich in einer weiteren Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des Aluminiums an, um beispielsweise die Abrieb- und die Haftungseigenschaften der Oberfläche des

5 Trägermaterials zu verbessern. Zur anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden; insbesondere werden H_2SO_4 und H_3PO_4 allein, in Mischung

10 und/oder in einem mehrstufigen Anodisierprozeß verwendet. Die Oxidschichtgewichte liegen dabei im allgemeinen insbesondere zwischen 1 und 8 g/m² (entsprechend etwa 0,3 bis 2,5 µm Schichtdicke).

15 Die erfindungsgemäß hergestellten Materialien werden bevorzugt als Träger für Offsetdruckplatten verwendet, d. h. es wird entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder direkt vom Verbraucher eine strahlungsempfindliche Beschichtung ein- oder beidseitig

20 auf das Trägermaterial aufgebracht. Als strahlungs- (licht)empfindliche Schichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Bestrahlen (Belichten), gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/ oder Fixierung eine bildmäßige Fläche liefern, von der

25 gedruckt werden kann.

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von

30 Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

Wie aus den weiter unten dargestellten Vergleichsversuchen hervorgeht, ist die erfindungsgemäße Nachbehandlung überraschenderweise nur nach der Aufrauhung in wäßrigen Elektrolyten auf der Basis von HNO_3 wirksam, nicht jedoch beispielsweise nach der Aufrauhung in einem Elektrolyten auf der Basis von HCl .

Die Vorreinigung umfaßt beispielsweise die Behandlung mit wäßriger NaOH -Lösung mit oder ohne Entfettungsmittel und/ oder Komplexbildnern, Trichlorethylen, Aceton, Methanol oder anderen handelsüblichen sogenannten Aluminiumbeizen. Der Aufrauhung oder bei mehreren Aufrauhstufen auch noch zwischen den einzelnen Stufen kann noch zusätzlich eine abtragende Behandlung nachgeschaltet werden, wobei insbesondere maximal 2 g/m^2 abgetragen werden (zwischen den Stufen auch bis zu 5 g/m^2); als abtragend wirkende Lösungen werden im allgemeinen wäßrige Alkalihydroxidlösungen bzw. wäßrige Lösungen von alkalisch reagierenden Salzen oder wäßrige Säurelösungen auf der Basis von HNO_3 , H_2SO_4 oder H_3PO_4 eingesetzt. Neben einer abtragenden Behandlungsstufe zwischen der Aufrauhstufe und einer nachfolgenden Anodisierstufe sind auch solche nicht-elektrochemischen Behandlungen bekannt, die im wesentlichen lediglich eine spülende und/oder reinigende Wirkung haben und beispielsweise zur Entfernung von bei der Aufrauhung gebildeten Belägen ("Schmant") oder einfach zur Entfernung von Elektrolytresten dienen; im Einsatz sind für diese Zwecke beispielsweise verdünnte wäßrige Alkalihydroxidlösungen oder Wasser.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter, insbesondere bei kontinuierlicher Verfahrensführung, in der elektrochemischen Aufrauhstufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des insbesondere 0,3 bis 3,0 Gew.-% an Sal-petersäure (HNO_3) enthaltenden wäßrigen Elektrolyten zwischen 20 und 60° C, die Stromdichte zwischen 3 und 200 A/dm², die Verweilzeit eines aufzurauhenden Materialpunkts im Elektrolyten zwischen 3 und 100 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des aufzurauhenden Materials zwischen 5 und 100 cm/sec; beim diskontinuierlich durchgeführten Verfahren liegen die erforderlichen Stromdichten eher im unteren Teil und die Verweilzeiten eher im oberen Teil der jeweils angegebenen Bereiche, auf die Strömung des Elektrolyten kann dabei auch verzichtet werden. Als Stromart wird meistens normaler Wechselstrom einer Frequenz von 50 bis 60 Hz eingesetzt, es sind jedoch auch modifizierte Stromarten wie Wechselstrom mit unterschiedlichen Amplituden der Stromstärke für den Anoden- und Kathodenstrom, niedrigere Frequenzen, Stromunterbrechungen oder Überlagerungen von zwei Strömen unterschiedlicher Frequenz und Wellenform möglich. Die mittlere Rauhtiefe R_z der aufgerauhten Oberfläche liegt dabei im Bereich von 1 bis 15 µm, insbesondere von 1,5 bis 8,0 µm. Dem wäßrigen Elektrolyten können auch neben HNO_3 noch Aluminiumionen in Form von Aluminiumsalzen, insbesondere $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, zugesetzt werden; auch der Zusatz bestimmter weiterer Säuren und Salze wie Borsäure oder Boraten oder von Korrosionsinhibitoren wie Aminen ist bekannt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

nuierlich oder kontinuierlich in den modernen Bandanlagen durchgeführt werden, die Behandlungszeiten liegen dabei zweckmäßig im Bereich von 0,5 bis 120 sec und die Behandlungstemperaturen bei 15 bis 80° C, insbesondere 5 bei 20 bis 75° C. Es wird angenommen, daß sich in den Poren der Aluminiumoxidschicht eine festhaftende Deckschicht bildet, die das Oxid vor Angriffen schützt. Die angewandte Verfahrensweise verändert die vorher erzeugte Oberflächentopographie (wie Rauhigkeit und Oxidporen) 10 praktisch nicht oder nur unwesentlich, so daß das erfundsgemäße Verfahren besonders zur Behandlung solcher Materialien geeignet ist, bei denen die Beibehaltung dieser Topographie eine große Rolle spielt, beispielsweise für Druckplattenträgermaterialien.

15 Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfundsgemäß zu behandelnde Material zählen solche aus Aluminium oder einer seiner Legierungen, die beispielsweise einen Gehalt von mehr als 98,5 Gew.-% an Al und Anteile an Si, 20 Fe, Ti, Cu und Zn aufweisen. Diese Aluminiumträgermaterialien können auch noch, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, vor der elektrochemischen Stufe mechanisch (z. B. durch Bürsten mit Draht- oder Nylonbürsten und/ oder mit Schleifmittel-Behandlungen) aufgerauht werden. 25 Alle Verfahrensstufen können diskontinuierlich mit Platten oder Folien durchgeführt werden, sie werden aber bevorzugt kontinuierlich mit Bändern durchgeführt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

Als Erdalkalimetallionen liefernde Verbindungen werden im allgemeinen wasserlösliche Erdalkalimetallsalze, bevorzugt Calcium- oder Strontiumsalze, eingesetzt, wozu neben den sich von Säuren ableitenden Verbindungen wie insbesondere Nitraten auch Hydroxide zu zählen sind. In bevorzugten Ausführungsformen enthält die wäßrige Lösung bei der Nachbehandlung 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 1 bis 15 Gew.-% an Alkalimetallsilikat (wie Na-metasilikat oder die im "Wasserglas" enthaltenden Na-tri- und -tetrasilikate) und 0,001 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 10 0,005 bis 0,3 Gew.-% an Erdalkalimetallionen (wie Ca^{2+} oder Sr^{2+}). Zusätzlich kann diese wäßrige Lösung noch mindestens einen Komplexbildner für Erdalkalimetallionen 15 wie Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Hydroxy- oder Carboxylgruppen enthaltende Stickstoffverbindungen oder Phenole (z. B. Lävulinsäure, Ethyldiamintetra-essigsäure oder deren Salze) enthalten.

Die Nachbehandlung kann als Tauchbehandlung oder auch 20 elektrochemisch durchgeführt werden, wobei oftmals die letztere Verfahrensweise nochmals eine gewisse Steigerung in der Alkaliresistenz und/oder Verbesserung des Adsorptionsverhaltens des Materials bringt. Die 25 elektrochemische Verfahrensvariante wird insbesondere mit Gleich- oder Wechselstrom, Trapez-, Rechtecks- oder Dreiecksstrom oder Überlagerungsformen dieser Stromarten durchgeführt; die Stromdichte liegt dabei im allgemeinen bei 0,1 bis 10 A/dm^2 und/oder die Spannung bei 1 bis 100 V, im übrigen hängen die Parameter auch z. B. 30 von Elektrodenabstand oder der Elektrolytzusammensetzung ab. Die Nachbehandlung der Materialien kann diskonti-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

In der prioritätsälteren, nicht-vorveröffentlichten DE-A 32 32 485 wird ein Verfahren zur Nachbehandlung von aufgerauhten und anodisch oxidierten Aluminiumträgern für Druckplatten beschrieben, das zweistufig a) mit einer wäßrigen Alkalimetallsilikatlösung und b) mit einer wäßrigen Erdalkalimetallsalzlösung durchgeführt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Nachbehandlung von flächigem Aluminium vorzuschlagen, das zusätzlich zu einer anodischen Oxidation des Aluminiums durchgeführt werden kann und zu einer Oberfläche auf dem so erzeugten Aluminiumoxid führt, die insbesondere den eingangs dargestellten Praxisanforderungen an eine Hochleistungsdruckplatte genügt und die bereits bekannten Silikalisierungsverfahren in der Wirkung verbessert.

Die Erfindung geht aus von dem bekannten Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigen Materialien auf der Basis von elektrochemisch oder mechanisch und elektrochemisch aufgerauhtem und anodisch oxidiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen, deren Aluminiumoxidschichten mit einer wäßrigen Alkalimetallsilikat enthaltenden Lösung nachbehandelt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Aufrauhung in einer wäßrigen, Salpetersäure enthaltenden Lösung und die Nachbehandlung in einer wäßrigen, Alkalimetallsilikat und Erdalkalimetallionen enthaltenden Lösung durchgeführt werden.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

bei dem eine anodische Oxidation in einem wäßrigen Elektrolyten aus einem Alkalisilikat und einem organischen Komplexbildner durchgeführt wird; zu den Komplexbildnern zählen neben Aminen, Aminosäuren, 5 Sulfonsäuren, Phenolen und Glykolen auch Salze organischer Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Citronensäure oder Weinsäure, oder

- das Verfahren zur Herstellung von kornartigen oder ge-
maserten Oberflächen auf Aluminium nach der DE-B
10 26 51 346 (GB-A 1 523 030), das direkt auf Aluminium mit Wechselstrom in einem Elektrolyten durchgeführt wird, der in wäßriger Lösung 0,01 bis 0,5 Mol/l eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxids oder

15 -salzes (z. B. einem Silikat) und gegebenenfalls 0,01 bis 0,5 Mol/l eines Sperrsichtbildners enthält, zu den Sperrsichtbildnern sollen u. a. Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure oder deren Salze gehören.

20 Diese bekannten Modifizierungen der Silikatisierung, anodischen Oxidationsverfahren oder Oberflächenstrukturierungen mit Elektrolyten eines Gehalts an organischen Säuren oder ihren Salzen - sofern sie überhaupt auf 25 Druckplattenträger aus Aluminium übertragen werden können bzw. für diese sinnvoll sind - führen jedoch noch nicht zu einer Oberfläche, die für Hochleistungsdruckplatten geeignet ist, d. h. die Silikatschichten sind noch nicht anwendungstechnisch so verbessert, daß sie 30 den weiter oben dargestellten Anforderungen in vollem Umfang genügen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

wasserlöslichen organischen Polymeren führt deren gute Löslichkeit besonders in wäßrig-alkalischen Entwicklern, wie sie überwiegend zum Entwickeln von positiv-arbeitenden Reproduktionsschichten verwendet werden, zur Abschwächung der hydrophilierenden Wirkung. Auch ist die Alkaliresistenz, die insbesondere bei Einsatz von Hochleistungsentwicklern auf dem Gebiet der positiv-arbeitenden Reproduktionsschichten gefordert wird, nicht in genügendem Maße gegeben. Gelegentlich kommt es auch, abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Reproduktionsschichten, zu einer Schleierbildung in den Nichtbildstellen, die durch adsorptive Effekte hervorgerufen werden dürfte. Im Stand der Technik sind auch bereits Modifizierungen der Silikatisierungsverfahren beschrieben worden, dazu zählen beispielsweise:

- die härtende Nachbehandlung von durch Tauchbehandlung in wäßrigen Alkalisilikatlösungen hergestellten Silikatschichten auf Druckplattenträgern aus Aluminium mit einer wäßrigen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung oder allgemein einer Erdalkalisalz-Lösung nach den US-A 2 882 153 und US-A 2 882 154, wobei in der Regel Erdalkalisalzkonzentrationen von mehr als 3 Gew.-% angewandt werden; die Trägermaterialien werden nur chemisch oder mechanisch aufgerauht und nicht anodisch oxidiert,
- ein Verfahren gemäß der DE-A 22 23 850 (= US-A 3 824 159) zur Beschichtung von Aluminiumformstücken, -blechen, -gußstücken oder -folien (u. a. auch für Offsetdruckplatten, aber speziell für Kondensatoren),

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

unterzogen, dazu zählen beispielsweise die folgenden Methoden:

In der DE-C 907 147 (= US-A 2 714 066), der DE-B
5 14 71 707 (= US-A 3 181 461 und US-A 3 280 734) oder
der DE-A 25 32 769 (= US-A 3 902 976) werden Verfahren
zur Hydrophilierung von Druckplattenträgermaterialien
auf der Basis von gegebenenfalls anodisch oxidiertem
Aluminium beschrieben, in denen diese Materialien ohne
10 oder mit Einsatz von elektrischem Strom mit wässriger
Natriumsilikat-Lösung behandelt werden.

Aus der DE-C 11 34 093 (= US-A 3 276 868) und der DE-
C 16 21 478 (= US-A 4 153 461) ist es bekannt, Poly-
15 vinylphosphonsäure oder Mischpolymerisate auf der Basis
von Vinylphosphonsäure, Acrylsäure und Vinylacetat zur
Hydrophilierung von Druckplattenträgermaterialien auf
der Basis von gegebenenfalls anodisch oxidiertem Alu-
minium einzusetzen.

20 Diese Nachbehandlungsverfahren führen zwar oftmals zu
ausreichenden Ergebnissen, können jedoch nicht allen,
häufig sehr komplexen Anforderungen an ein Druckplat-
tenträgermaterial gerecht werden, so wie sie heute von
25 der Praxis an Hochleistungsdruckplatten gestellt werden.
So kann beispielsweise nach der Behandlung mit Alkali-
metallsilikaten, die zu guter Entwickelbarkeit und Hy-
drophilie führen, eine gewisse Verschlechterung der La-
gerfähigkeit von darauf aufgebrachten Reproduktions-
30 schichten auftreten. Bei der Behandlung von Trägern mit

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

müssen durch eine Entwicklung leicht zur Erzeugung der hydrophilen Nichtbildstellen rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein.

5 - Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß eine große Affinität zu Wasser besitzen, d. h. stark hydrophil sein, um beim lithographischen Druckvorgang schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.

10 - Die Haftung der strahlungsempfindlichen Schicht vor bzw. der druckenden Teile der Schicht nach der Bestrahlung muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.

15 Als Basismaterial für derartige Schichtträger wird insbesondere Aluminium eingesetzt. Es wird nach bekannten Methoden durch Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische und/oder elektrochemische Behandlung oberflächlich aufgerauht. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit kann das aufgerauhte Substrat noch einem Anodisierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen werden.

20

25 In der Praxis werden die Trägermaterialien, insbesondere anodisch oxidierte Trägermaterialien auf der Basis von Aluminium, oftmals zur Verbesserung der Schichthaftung, zur Steigerung der Hydrophilie und/oder zur Erleichterung der Entwickelbarkeit der strahlungsempfindlichen Schichten vor dem Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Schicht einem weiteren Behandlungsschritt

30